Beiträge zur katalytischen Reduktion ungesättigter Verbindungen

I. Neue Derivate des α-Campho-methylamins
II. Katalytische Reduktion des α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitrils

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Léon Stern
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Beiträge zur katalytischen Reduktion ungesättigter Verbindungen

I. Neue Derivate des α-Campho-methylamins
II. Katalytische Reduktion des α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitrils

---

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Léon Stern
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Hans Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 1. Juli 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

Herrn *Léon Stern* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 1. Juli 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X, Fasciculus Sextus.

DEM ANDENKEN MEINES LIEBEN VATERS
MEINER LIEBEN MUTTER
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0122

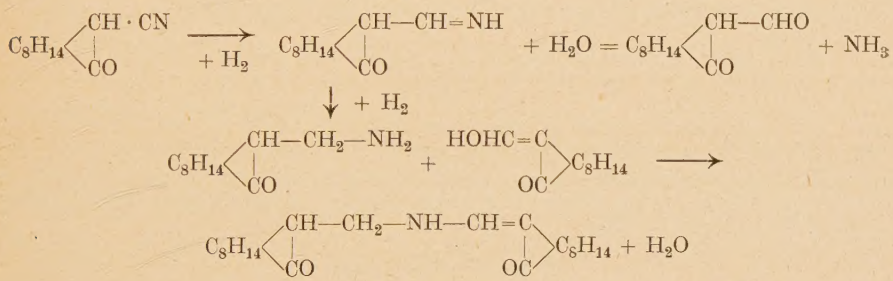
Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Reduktion der Nitrile.

I. Über einige neue Derivate des α-Campho-methylamins.

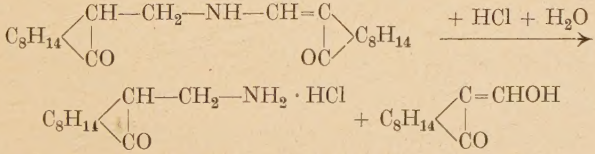
Rupe und *Hodel*[1]) konnten durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Nickel aus α-Cyancampher das *α-Campho-methylamin* erhalten. Da dieses Amin, das eine Lücke in der Reihe der Campherbasen jetzt ausfüllt, noch wenig beschrieben ist, wurde es von uns durch eine Reihe neuer Derivate näher charakterisiert.

A. Darstellung des α-Campho-methylamins.

α-Cyancampher, dargestellt nach dem von *Lapworth*[2]) bedeutend verbesserten Verfahren von *Bishop, Claisen* und *Sinclair*[3]), wurde nach *Rupe* und *Hodel* in alkoholischer Essigesterlösung hydriert. So erhielten wir die sekundäre Base, das Methylencampher-camphomethylamin, als Chlorhydrat:



Aus diesem sekundären Amin entsteht α-Campho-methylamin nach folgender Gleichung:



HCl-Salz des α-Campho-methylamins. Oxymethylencampher.

Rupe und *Hodel* stellten daraus das Chlorhydrat des α-Campho-methylamins dar, indem sie dieses Zwischenprodukt in siedendem Wasser mit einer entsprechenden Menge Salzsäure spalteten. Durch die direkte Spaltung des Hydrierungsproduktes mit Salzsäure konnte

[1]) Helv. **7**, 1025 (1924).
[2]) Soc. **77**, 1058 (1900).
[3]) A. **281**, 349 (1894).

die langwierige und teure Isolierung des Zwischenproduktes mit bedeutender Verbesserung der Ausbeute jetzt umgangen werden. Zu diesem Zwecke verjagten wir den Äther der Lösung des Hydrierungsproduktes nach der Destillation mit Wasserdampf, die im Kolben zurückbleibende ölige Flüssigkeit versetzten wir mit einem halben Liter ca. 15-proz. Salzsäure und kochten eine Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Abkühlen nahmen wir die ausgeschiedenen Öltropfen mit Äther auf und trennten von der salzsauren Lösung, die letztere wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft bis zur Trockene, der Rückstand nachher mit wenig Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die sich wiederum ausscheidenden Öltropfen wurden mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und nach zweitägigem Stehen die Base mit trockenem Chlorwasserstoffgas gefällt. Das sofort ausgeschiedene Chlorhydrat wurde nach dem Absaugen und Nachwaschen mit abs. Äther auf Tonteller im Exsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Rasches Arbeiten verhinderte eine allmähliche Bräunung und Zersetzung, die besonders an feuchter Luft eintritt. Nach der früher gegebenen Vorschrift erhielten wir aus 30 gr Cyancampher 8 gr α-Campher-methylamin-chlorhydrat, nach unserer direkten Spaltung konnten wir aus 30 gr Cyancampher 12 gr des Chlorhydrates gewinnen.

B. Derivate des α-Campho-methylamins.

Oxalat.

2 gr des Chlorhydrates des α-Campho-methylamins werden mit verdünnter Natronlauge versetzt, die ausgefallene ölige Base wird in Äther aufgenommen, der Äther verjagt; die Base gibt mit alkoholischer Oxalsäure sofort einen weissen fein krystallinen Körper, das Oxalat, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 154°.

Benzoylverbindung.

Campho-methylamin, aus 2 gr Chlorhydrat dargestellt, wird in Pyridin gelöst, in der Kälte lässt man 1,23 gr Benzoylchlorid zutropfen, es entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich aber beim Schütteln löst. Es wird stehen gelassen und später noch eine Viertelstunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser aufgenommen und verdünnte Salzsäure zugesetzt, die Ätherlösung wird noch mit Soda behandelt, getrocknet und der Äther verjagt. Nach einigem Stehen im Exsikkator wird das Öl krystallin. Aus Benzin umkrystallisiert zeigt der weisse mikroskopisch fein krystallisierte, in Alkohol sehr leicht lösliche Körper den Smp. 82°.

0,2751 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N_2 (14°, 742 mm)

$C_{18}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,91%

Gef. „ 4,86%

Acetylverbindung.

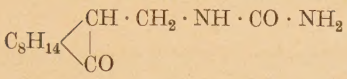
Ganz analog wie das Benzoylderivat stellten wir das Acetylderivat her. Der aus Benzin in feinen weissen Blättchen umkrystallisierte Körper zeigt den Smp. 84°. Wie das Benzoylderivat ist auch das Acetylderivat leicht in Alkohol löslich.

0,2435 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N_2 (12°, 735 mm)

$C_{13}H_{21}O_2N$ Ber. N 6,27%

Gef. „ 6,25%

Harnstoffderivat.

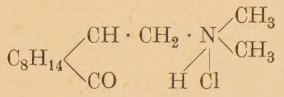


Man erwärmt eine verdünnte salzsaure Lösung des Chlorhydrates des α-Campho-methylamins mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein helles Öl aus, das beim Erkalten, Umrühren und Stehenlassen krystallin erstarrt. In heisser Salzsäure verschmiert dieser Harnstoff, aus Wasser umkrystallisiert schmilzt der in mikroskopisch kleinen weissen Kryställchen ausgefallene Körper bei 145°.

0,1303 gr Subst. gaben 14,4 cm³ N_2 (10°; 734 mm)
$C_{12}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 12,50%
Gef. „ 12,71%

Alkylierung des α-Campho-methylamins.

Chlorhydrat des Dimethylamino-camphers.



Rupe und *Kussmaul*[1]) haben s. Zt. schon ein α-Campho-diäthylamin erhalten durch Anlagerung von Diäthylamin an Methylencampher. Wir erhielten ein ähnliches Produkt durch Methylierung des α-Campho-methylamins.

Auf ein Mol. der primären Base in Äther liessen wir unter Wasserkühlung ein Mol. Methyljodid zutropfen. Um vollständige Umsetzung zu erhalten, gaben wir nach einiger Zeit noch verdünnte Natronlauge dazu und überliessen nach dem Umschütteln die ganze Lösung ca. 2 Stunden sich selbst.

Die ätherische Lösung der Base wurde nach dem Abtrennen von der Natronlauge mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Pottasche konnten wir aus der Lösung mit trockenem Salzsäuregas ein weisses, in mikroskopisch kleinen Nädelchen krystallisiertes Chlorhydrat einer tertiären Base ausfällen, das nach sofortigem Absaugen und Trocknen auf Tonteller im Exsikkator, sowie wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 165° zeigte, sich aber schon bei 150° bräunte.

0,3427 gr Subst. gaben 17,3 cm³ N_2 (10°, 736 mm)
0,2196 gr Subst. gaben 0,1280 gr AgCl
$C_{13}H_{24}ONCl$ Ber. N 5,70 Cl 14,46%
Gef. „ 5,82 „ 14,43%

Die aus dem Chlorhydrat frei gemachte bräunliche, ölige Base ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und widerstand

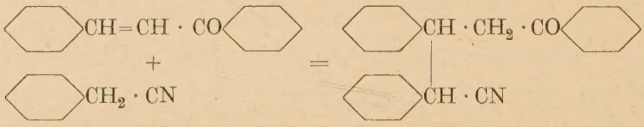
[1]) Helv. **3**, 518 (1920).

allen Versuchen, sie zur Krystallisation zu bringen. Sie lässt sich auch nicht im Vakuum destillieren.

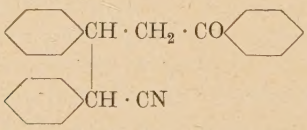
II. Katalytische Reduktion des α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitrils.

Aus zahlreichen Arbeiten, die in der letzten Zeit aus unserem Laboratorium hervorgegangen sind, ergibt sich, dass Nitrile sich im allgemeinen katalytisch mit Wasserstoff leicht reduzieren lassen, wobei je nach der Konstitution des Nitriles eine primäre oder eine sekundäre Base entstehen kann, oder ein Aldim, das übrigens in jedem Falle das primäre Produkt der Reduktion ist und häufig weiter gespalten wird in einen Aldehyd und Ammoniak. Wir haben uns nun besonders für ein Nitril interessiert, das in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren, Formen auftreten kann, nämlich das α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitril. Wir fragten uns, ob beide Nitrile in gleicher Weise, mit gleicher Geschwindigkeit reduziert werden würden, und ob identische oder verschiedene Hydrierungsprodukte entstehen werden.

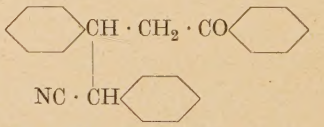
α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitril[1]).



Nach *Kohler* und *Allen*[1]) liessen wir zu einer Lösung von Benzalacetophenon und Natriummethylat in Methylalkohol Benzylcyanid zufliessen. Durch Ansäuern schied sich beim Abkühlen in einer Kältemischung eine Krystallmasse von zwei isomeren Nitrilen aus, und zwar ca. 70% eines Nitriles vom Smp. 118° und 30% eines Nitriles vom Smp. 109°. Die Isomerie der beiden Nitrile ist vermutlich auf die beiden Formen gegründet:



I Smp. 118°



II Smp. 109°

Durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol konnte erst das höherschmelzende Isomere vom Smp. 118° und endlich aus Methylalkohol das bei 109° schmelzende Isomere erhalten werden. Wir geben dem Körper vom Smp. 118° die Formel I, weil er, wie nachher gezeigt werden wird, anscheinend leichter in die unten beschriebene cyclische Form übergeht. Die zweite Verbindung vom Smp. 109° hätte dann Formel II. *Kohler* und *Allen* lassen die Frage nach der Konstitutionsformel der beiden Körper offen. Die beiden Nitrile lieferten zwei Ester

[1]) *E. P. Kohler* und *Ch. F. H. Allen*, Am. Soc. **46**, 1522 (1924).

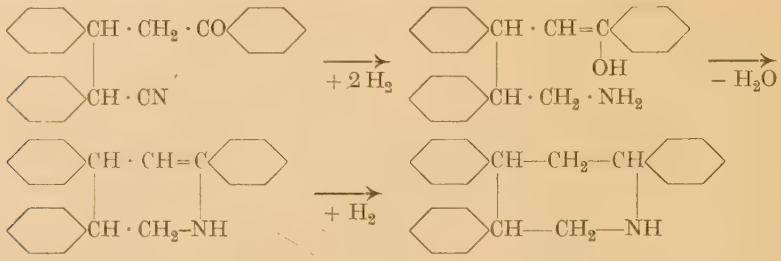
vom Smp. 150° resp. 139°. Die Verseifung gab aus beiden Estern nur eine Säure, die beim Verestern den Ester vom Smp. 139° lieferte[1]).

Katalytische Reduktion der beiden isomeren α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitrile.

Beide Nitrile reduzierten wir unter denselben Bedingungen. Je 20 gr der weissen krystallinen Körper lösen wir in 400 cm³ Essigester, und 200 cm³ Alkohol und gaben noch 50 cm³ Wasser dazu. Unter Zusatz von 40 gr frischem Nickelkatalysator wurde hydriert. Die Aufnahme von Wasserstoff nahm bei beiden Hydrierungen nach einer Stunde ab. Es wurden in 25 Stunden 80% von zwei Molekeln Wasserstoff, auf ein Mol. der Substanz berechnet, aufgenommen. Das Endprodukt war in beiden Fällen dasselbe, nämlich die gleiche Base vom Smp. 72°, beide Reduktionsprodukte liefern weisse krystallisierte Phenyl-thioharnstoffderivate, die beide einen Smp. von 165° aufweisen. Ein Mischschmelzpunkt gibt keine Depression. Dies zwingt zur Annahme, dass bei der Hydrierung das eine isomere Nitril in das andere umgelagert und dann erst reduziert wird. Vom Nitril vom Smp. 109° werden 75% hydriert unter Bildung jener Base, daneben entstehen unter Umlagerung 25% des Nitrils vom Smp. 118°, welche nicht weiter reduziert wurden. Reduziert man aber das Nitril vom Smp. 118° für sich allein, so werden auch von diesem 75% hydriert und in die ringförmige Base verwandelt, die übrig bleibenden 25% aber werden nicht reduziert. Daraus geht hervor, dass offenbar das Isomere vom Smp. 118° die für die Ringbildung begünstigte Konfiguration hat, Formel I, während der Körper vom Smp. 109° vermutlich zuerst umgelagert wird in das Isomere vom Smp. 118°, so dass Nitril Smp. 109° die Formel II besitzt. Da beide Isomere das gleiche Reduktionsprodukt geben, ist eine vorausgehende Trennung der beiden Nitrile unnötig. Die Isolierung eines in hellgelben Nadeln krystallisierten Nitrosamins vom Smp. 153°, aus der bei der Reduktion entstandenen Substanz, das die *Liebermann*'sche Reaktion liefert, beweist das Vorhandensein einer sekundären Base. Die Analyse zeigt, dass die zunächst entstehende primäre NH_2-Gruppe sich mit der in der Molekel noch vorhandenen Ketogruppe unter Wasserabspaltung kondensiert unter Bildung eines Sechsringes. Versuche, in der Base eine Ketogruppe durch ein Oxim oder Semicarbazon noch nachzuweisen, misslangen. Dass der gebildete Sechsring gesättigten Charakter hat, beweisen die Versuche, Brom in Chloroform anzulagern, die resultatlos verliefen. Daraus geht hervor, dass die Doppelbindung, die bei der Bildung des hydrierten Pyridin-Derivates zunächst entstehen

[1]) Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Diphenyl-bernsteinsäuren und ihren Estern. Beide Nitrile haben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. I entspräche der Konfigurations-inaktiven, II der spaltbaren racemischen Form.

musste, bei der katalytischen Hydrierung ebenfalls reduziert wurde[1]). Die ganze Reaktion lässt sich dann wie folgt formulieren:



Dies Produkt der Hydrierung ist ein 2,4,5-Triphenyl-hexahydro-pyridin (2,4,5-Triphenyl-piperidin).

Man erhält, wie oben erwähnt, bei der Hydrierung nicht wie erwartet 100% der Base, sondern nur 75% und daneben 25% unverändertes Nitril vom Smp. 118°. Die vollständige Reduktion zum Hexahydroderivat geht also auf Kosten der 25% vom unveränderten Nitril vom Smp. 118°, das ist auch der Hauptgrund, weshalb wir diesem die Formel I geben. Das Nitril vom Smp. 109° wird augenscheinlich weniger leicht reduziert als das vom Smp. 118°.

Die freie Base kann aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak oder Natriumcarbonat gefällt werden. Der weisse, wasserunlösliche Körper vom Smp. 72° krystallisiert aus Alkohol in schönen langen, büschelbildenden Nadeln aus.

0,2003 gr Subst. gaben 0,6461 gr CO_2 und 0,1297 gr H_2O
0,3154 gr Subst. gaben 12,3 cm³ N_2 (11°, 735 mm)

$C_{23}H_{23}N$	Ber. C 88,17	H 7,34	N 4,47%
	Gef. „ 88,02	„ 7,25	„ 4,47%

Das in Äther unlösliche, nur in heissem Wasser lösliche Chlorhydrat konnten wir aus Alkohol in weissen, zu Büschel verwachsenen prismatischen Nadeln, aus Benzol als feines weisses Krystallpulver erhalten.

0,7169 gr Subst. gaben 23,3 cm³ N_2 (14°; 740)

$C_{23}H_{24}NCl$	Ber. N	4,00%
	Gef. „	3,95%

Das Phenyl-thioharnstoffderivat vom Smp. 165° krystallisierte wie schon erwähnt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen weissen Nadeln aus.

0,2452 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N_2 (10°, 734 mm)

$C_{30}H_{28}N_2S$	Ber. N	6,25%
	Gef. „	6,24%

Nitrosamin.

5 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin wurden in ca. 6 cm³ Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit 20 cm³ Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Unter Eiskühlung gaben wir 1,2 gr Natriumnitrit, in der kleinstmöglichen Menge Wasser gelöst, hinzu.

[1]) Das musste auch erwartet werden, da die Doppelbindung konjugiert ist mit einem Phenylreste.

Darauf erwärmten wir eine halbe Stunde auf dem Wasserbade auf 50° und schüttelten mit Äther aus. Nach dem Auswaschen mit Bicarbonat wurde der Äther verjagt, zurück blieb ein schön hellgelber, in langen Nadeln krystallisierter Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 153° anzeigt. (*Liebermann*'sche Reaktion.)

0,3135 gr Subst. gaben 22,6 cm³ N_2 (11°, 734 mm)

$C_{23}H_{22}N_2O$ Ber. N 8,19%

Gef. „ 8,25%

Benzoylderivat.

2 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin lösten wir in Pyridin und versetzten mit 1 Mol. Benzoylchlorid. Nach einstündigem Erwärmen auf 100° liess man erkalten, verdünnte mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an, schüttelte mit Äther aus und wusch die Ätherlösung mit Natriumbicarbonat. Den aus dem Äther gewonnenen Rückstand nahmen wir mit wenig Alkohol auf und verdünnten vorsichtig mit Wasser. Das erst ölig, dann nach einigem Stehen krystallin gewordene Produkt krystallisierte aus Alkohol in weissen feinen Krystallen aus. Es zeigte den Smp. 155°.

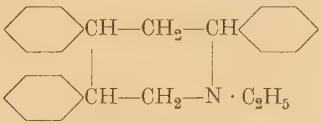
0,2267 gr Subst. gaben 6,8 cm³ N_2 (11°, 734 mm)

$C_{30}H_{27}ON$ Ber. N 3,35%

Gef. „ 3,43%

Alkylderivate des 2,4,5-Triphenyl-piperidins.

N-Äthylverbindung.



5 gr 2,4,5-Triphenyl-piperidin, 2,5 gr Äthyljodid (in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen) und 1 gr Ätzkali schmolzen wir in eine Glasröhre ein. Durch heftiges Schütteln wurde das eingeschlossene Glaskügelchen zerschlagen, wodurch sich die Base nun im Äthyljodid lösen konnte. Wir erhitzen 18 Stunden lang im Schüttelofen auf ca. 120°; das dickflüssige Öl wurde beim Anreiben mit Wasser sofort fest. Nach dem Absaugen und Auswaschen des Produktes mit Wasser krystallisierten wir aus Alkohol um. Der weisse, in feinen prismatischen Kryställchen ausgefallene Körper schmilzt bei 121°.

0,4096 gr Subst. gaben 14,8 cm³ N_2 (10°, 736 mm)

$C_{25}H_{27}N$ Ber. N 4,10%

Gef. „ 4,13%

Eine alkoholische Lösung dieses äthylierten Produktes gab mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure ein schönes gelbes, fein krystallines Pikrat. Smp. 181°.

0,3415 gr Subst. gaben 29,4 cm³ N_2 (12°, 737 mm)

$C_{31}H_{30}O_7N_4$ Ber. N 9,80%

Gef. „ 9,86%

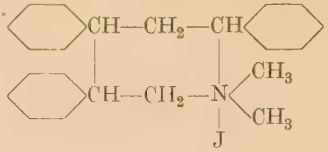
Das homologe N-Methyl-triphenyl-piperidin bildet weisse, feine nadelförmige Krystalle vom Smp. 141°.

0,3786 gr Subst. gaben 13,95 cm³ N_2 (10°, 736 mm)

$C_{24}H_{25}N$ Ber. N 4,28%

Gef. „ 4,25%

Jodmethylat des N-Methyl-triphenyl-piperidins.



Molekulare Mengen des N-Methyl-2,4,5-triphenyl-piperidins und Methyljodid in Alkohol erhitzten wir in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf ca. 100°. Nach einem Tage liessen wir die Röhre abkühlen, und erhielten nach dem Verdünnen mit Wasser einen Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne gelbliche Nadeln bildete.

0,2494 gr Subst. gaben 6,3 cm³ N_2 (15°, 736 mm)
0,2196 gr Subst. gaben 0,1094 gr AgJ

$C_{25}H_{28}NJ$	Ber. N 2,98	J 27,06%
	Gef. „ 2,85	„ 26,93%

Zusammenstellung der Resultate.

I. Neue Derivate des α-Campho-methylamins.

1. Verbesserung der Synthese des α-Campho-methylamins.
2. Benzoyl- und Acetylderivat.
3. Harnstoffderivat.
4. Dimethyl-α-campho-methylamin.
5. Synthese des Di-(α-methyl-borneol)-amins.
6. Nitrosamin des Di-(α-methyl-borneol)-amins.

II. Katalytische Reduktion des α,β-Diphenyl-β-phenacyl-propionsäure-nitrils.

1. Identifizierung des Triphenyl-piperidins.
2. Phenyl-thioharnstoffderivat.
3. Nitrosamin.
4. Benzoylderivat.
5. Stickstoffalkyl-triphenyl-piperidine.
6. Jodmethylat des Stickstoffmethyl-triphenyl-piperidins.

Curriculum vitae.

Ich, *Léon Stern*, wurde am 18. Dezember 1901 in Zürich geboren, als Sohn des am 28. Februar 1926 im 47. Altersjahre verstorbenen Postunterbureauchefs Léon Stern und seiner Gattin Helena, geb. Nauer.

1903 siedelten meine Eltern nach La Chaux-de-Fonds und 1906 nach Basel über, woselbst sie das Basler Bürgerrecht erwarben. Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Untere und Obere Realschule. Im Herbst 1920 erwarb ich das Reifezeugnis. Auf Wunsch meines Vaters studierte ich seit dem Wintersemester 1920/21 an der Universität Basel Chemie als Hauptfach. Im Januar 1923 bestand ich das Vorexamen in Anorganischer Chemie (Prof. Dr. F. Fichter) und in Physikalischer Chemie (Prof. Dr. A. L. Bernoulli), anfangs Sommersemester 1924 dasjenige in Organischer Chemie (Prof. Dr. H. Rupe).

Unter der Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, begann ich im Sommersemester 1924 die vorliegende Arbeit, die ich Ende Wintersemester 1926 zu Ende führte. Meine Studien wurden oftmals durch längeren Militärdienst unterbrochen. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: St. Bauer, A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, H. Veillon, H. Zickendraht. Allen diesen Herren bin ich zu grossem Dank verpflichtet, mein besonderer Dank gebührt aber meinen hochverehrten Lehrern Prof. Dr. H. Rupe und Prof. Dr. Fr. Fichter für ihre Bemühungen und Ratschläge während meiner Studienzeit.